

© EPODOC / EPO

PN - JP2003151928 A 20030523  
PD - 2003-05-23  
PR - JP20010345494 20011112  
OPD - 2001-11-12  
TI - POLISHING COMPOSITION  
IN - KIMURA MICHIO, OGAWA TOSHIHIKO; TAKEDA TOSHIRO  
PA - SUMITOMO BAKELITE CO  
IC - H01L21/304 ; B24B37/00 ; C09K3/14

© WPI / DERWENT

- TI - Composition for polishing semiconductors comprises abrasives, pyridine carboxylic acid, organic acid, hydrogen peroxide, and water
- PR - JP20010345494 20011112
- PN - JP2003151928 A 20030523 DW200365 H01L21/304 005pp
- PA - (SUMB) SUMITOMO BAKELITE CO LTD
- IC - B24B37/00 ; C09K3/14 ; H01L21/304
- AB - JP2003151928 NOVELTY - A composition comprises abrasives (A) (in wt.%) (5-30), pyridine carboxylic acid (B) (0.01-5), organic acid (0.01-5), hydrogen peroxide (0.03-5), and water. The abrasives are chosen from fumed silica, colloidal silica, fumed alumina, and colloidal alumina, having a primary particle size of 0.01-0.2 micro m. The organic acid is chosen from citric acid, tartaric acid and malic acid.
- DETAILED DESCRIPTION - A composition comprises abrasives (A) (in wt.%) (5-30), pyridine carboxylic acid (B) of formula (1) (0.01-5), organic acid (0.01-5), hydrogen peroxide (0.03-5), and water. The abrasives are chosen from fumed silica, colloidal silica, fumed alumina, and colloidal alumina, having a primary particle size of 0.01-0.2  $\mu$  m. The organic acid is chosen from citric acid, tartaric acid and malic acid.
  - n = 1 or 2.
  - USE - For polishing semiconductors and various substrates for memory hard discs, and for surface planarization processing of device wafers of semiconductors.
  - ADVANTAGE - The composition provides favorable copper and tantalum polishing rates. The smoothness on the polished surface of copper films, is excellent. The composition selectively polishes copper film during chemical-mechanical polishing of semiconductor devices having copper and tantalum films, which enables efficient manufacture of semiconductor devices.

- DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the model of the polishing process of the device having a copper film.

- (Dwg.1/1)

OPD - 2001-11-12

AN - 2003-683550 [65]

© PAJ / JPO

PN - JP2003151928 A 20030523

PD - 2003-05-23

AP - JP20010345494 20011112

IN - TAKEDA TOSHIRO;OGAWA TOSHIHIKO;KIMURA MICHIO

PA - SUMITOMO BAKELITE CO LTD

TI - POLISHING COMPOSITION

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polishing composition which has high selectivity, in which the polishing rate for copper is large but the polishing rate for a tantalum compound is small and is superior in giving smoothness of surface to a copper- film in a CMP work process for a semiconductor device, having a copper film and a tantalum compound.

- SOLUTION: The polishing composition is composed of (A) an abrasive, (B) pyridinecarboxylic acid, (C) an organic acid, (D) hydrogen peroxide, and (E) water, where the abrasive is a composite composed of at least one from among fumed silica, colloidal silica, fumed alumina, and colloidal alumina, and the size of the primary grains of the abrasive is 0.01-0.2  $\mu$ m.

I - H01L21/304 ;B24B37/00 ;C09K3/14

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-151928

(P2003-151928A)

(43) 公開日 平成15年5月23日 (2003. 5. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D
			5 5 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-345494(P2001-345494)

(22) 出願日 平成13年11月12日 (2001. 11. 12)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 竹田 敏郎

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 小川 俊彦

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 木村 道生

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

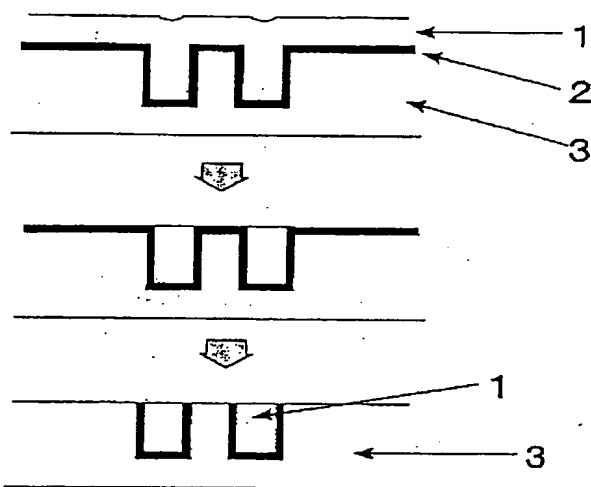
Fターム(参考) 3C058 AA07 AC04 CB01 CB03 DA17

(54) 【発明の名称】 研磨用組成物

(57) 【要約】

【課題】 銅膜とタンタル化合物を有する半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて、銅の研磨レートは大きいがタンタル化合物の研磨レートが小さいという選択性の高い研磨用組成物であり、銅膜表面の平滑性にも優れたCMP加工用の研磨用組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 研磨材、(B) ヒリジンカルボン酸、(C) 有機酸、(D) 過酸化水素、および(D) 水からなり、研磨材がフェームドシリカ、コロイダルシリカ、フェームドアルミナ、およびコロイダルアルミナのうち少なくとも1種類からなる組成物であって研磨材の一次粒子が0.01~0.2 $\mu$ mである研磨用組成物である。



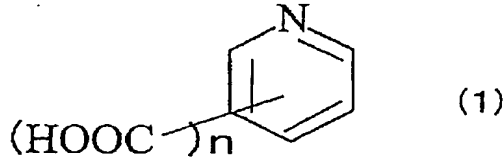
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 研磨材、(B) 式(1)であらわされるピリジンカルボン酸、(C) 有機酸、(D) 過酸化水素、及び(E) 水を含む研磨用組成物であり、

(A) 研磨材が、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、フュームドアルミナ、及びコロイダルアルミナのうちから選ばれる少なくとも1種であり、該研磨材の一次粒子が0.01~0.2 $\mu$ mであり、(B) 研磨用組成

物中の濃度が5~30重量%であり、ピリジンカルボン酸の研磨用組成物中の濃度が0.01~5重量%であり、(C) 有機酸がクエン酸、酒石酸、リンゴ酸の中から選択される少なくとも一種以上の酸であり、研磨用組成物中の濃度が0.01~5重量%であり、(D) 過酸化水素の研磨用組成物中の濃度が0.03~5重量%であることを特徴とする研磨用組成物。

【化1】



(nは1または2)

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体、各種メモリハードディスク用基板等の研磨に使用される研磨用組成物に関し、特に半導体のデバイスウエハーの表面平坦化加工に好適に用いられる研磨用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクス業界の最近の著しい発展により、トランジスター、IC、LSI、超LSIと進化してきており、これら半導体素子に於ける回路の集積度が急激に増大するに伴って半導体デバイスのデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造プロセスでの焦点深度は浅くなり、パターン形成面の平坦性はますます厳しくなっている。

【0003】一方で配線の微細化による配線抵抗の増大をカバーするために、配線材料としてアルミニウムやタングステンからより電気抵抗の小さな銅配線が検討されてきている。しかしながら銅を配線層や配線間の相互接続に用いる場合には、絶縁膜上に配線溝や孔を形成した後、スパッタリングやメッキによって銅膜を形成し、化学的機械的研磨法(CMP)によって絶縁膜上の不要な銅が取り除かれる。

【0004】かかるプロセスでは銅が絶縁膜中に拡散してデバイス特性を低下させるので、通常は銅の拡散防止のために絶縁膜上にバリア層としてタンタルやタンタルナイトライドの層を設けることが一般的になっている。

【0005】このようにして最上層に銅膜を形成させたデバイスの平坦化CMPプロセスにおいては、初めに不要な部分の銅膜を絶縁層上に形成されたタンタル化合物の表面層まで研磨し、次のステップでは絶縁膜上のタンタル化合物の層を研磨しSiO<sub>2</sub>面が出たところで研磨が終了していなければならない。このようなプロセスを

図1に示したが、かかるプロセスにおけるCMP研磨では銅、タンタル化合物、SiO<sub>2</sub>などの異種材料に対して研磨レートに選択的性があることが必要である。

【0006】即ちステップ1では銅に対する研磨レートが高く、タンタル化合物に対してはほとんど研磨能力がない程度の選択性が必要である。さらにステップ2ではタンタル化合物に対する研磨レートは大きいSiO<sub>2</sub>に対する研磨レートが小さいほどSiO<sub>2</sub>の削りすぎを防止できるので好ましい。

【0007】このプロセスを理想的には一つの研磨材で研磨できることが望まれるが、異種材料に対する研磨レートの選択比をプロセスの途中で変化させることはできないので、プロセスを2ステップに分けて異なる選択性を有する2つのスラリーでそれぞれのCMP工程を実施する。通常溝や孔の銅膜の削りすぎ(ディッシング、リセス、エロージョン)を防ぐためにステップ1ではタンタル化合物上の銅膜は少し残した状態で研磨を終了させる。ついでステップ2ではSiO<sub>2</sub>層をストッパーとして残ったわずかな銅とタンタル化合物を研磨除去する。

【0008】ステップ1に用いられる研磨用組成物に対しては、ステップ2でリカバーできないような表面上の欠陥(スクラッチ)を発生させることなく銅膜に対してのみ大きい研磨レートを有することが必要である。

【0009】このような銅膜用の研磨用組成物としては、特開平7-233485号公報に示されているが、アミノ酢酸およびアミド硫酸から選ばれる少なくとも1種類の有機酸と酸化剤と水とを含有する研磨用組成物である。銅に対して比較的大きな研磨レートが得られているがこれは酸化剤によってイオン化された銅が上記の有機酸とキレートを形成して機械的に研磨されやすくなったためと推定できる。

【0010】しかしながら前記研磨用組成物を用いて、銅膜およびタンタル化合物を有する半導体デバイスを研

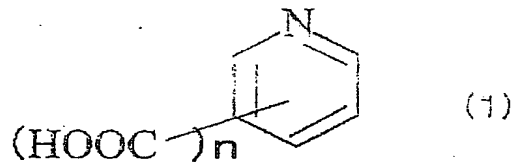
磨すると、銅とタンタル化合物の研磨選択比が充分でなかったり、銅に対する選択比を高めると配線溝や孔の銅膜が削られ過ぎたり、銅膜表面の平滑性が損なわれる等の問題があった。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、銅膜とタンタル化合物を有する半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて、銅の研磨レートは大きいタンタル化合物の研磨レートが小さいという選択性の高い研磨用組成物を提供することにより、更に銅膜表面の平滑性にも優れたCMP加工用の研磨用組成物である。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 研磨材、(B) 式(1)であらわされるピリジンカルボン



(nは1または2)

#### 【0013】

【発明の詳細な説明】本発明はかかる上記の問題点を解決するために種々検討した結果、特定の研磨材、特定の化合物、酸化剤および水を含む研磨用組成物を用いることにより、銅膜に対する研磨レートが大きく、タンタル化合物に対する研磨レートが小さい、高い選択性を得ることができ、銅膜表面の平滑性にも優れた結果が得られることを見だし、発明を完成するに至ったものである。

【0014】本発明に用いられる研磨材は、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、フュームドアルミナ、およびコロイダルアルミナのうちから選ばれる少なくとも1種類からなるものである。これらのものを単独或いは任意に組み合わせて用いることができる。組み合わせや比率などは特に限定されるものではない。

【0015】また、これらの研磨材は被研磨物表面に研磨材起因のスクラッチの発生を防止したり、保存中に沈殿して組成変化することがないように粒子径が比較的そろい径の小さなものが好ましい。

【0016】研磨材の一次粒子径は走査型電子顕微鏡によって観察することができるが、0.01~0.2μmの範囲にあることが好ましい。0.01μmより小さいと研磨レートが大きくなりにくいので好ましくなく、0.2μmを越えると被研磨物表面にスクラッチを発生しやすくなったり、タンタル化合物の研磨レートを押さえることが難しくなるので好ましくない。

【0017】研磨材の研磨用組成物中の濃度は5~30

酸、(C) 有機酸、(D) 過酸化水素、及び(E) 水を含む研磨用組成物であり、(A) 研磨材が、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、フュームドアルミナ、及びコロイダルアルミナのうちから選ばれる少なくとも1種であり、該研磨材の一次粒子が0.01~0.2μmであり、(B) 研磨用組成物中の濃度が5~30重量%であり、ピリジンカルボン酸の研磨用組成物中の濃度が0.01~5重量%であり、(C) 有機酸がクエン酸、酒石酸、リンゴ酸の中から選択される少なくとも一種以上の酸であり、研磨用組成物中の濃度が0.01~5重量%であり、(D) 過酸化水素の研磨用組成物中の濃度が0.03~5重量%である研磨用組成物である。

#### 【化2】

重量%であることが望ましい。研磨材の濃度が小さくなりすぎると機械的な研磨能力が減少し研磨レートが低下するので好ましくなく、濃度が高すぎると機械的な研磨能力が増大してタンタル化合物の研磨レートをおさえることができなくなり、選択性が低下するので好ましくない。

【0018】本発明の研磨用組成物は式(1)で示されるピリジンカルボン酸誘導体を含む。例を挙げると、2-ピリジンカルボン酸、3-ピリジンカルボン酸、4-ピリジンカルボン酸、キノリン酸、2,4-ピリジジカルボン酸、2,5-ピリジジカルボン酸、2,6-ピリジジカルボン酸、3,4-ピリジジカルボン酸、3,5-ピリジジカルボン酸等である。研磨用組成物中の濃度は0.01~5重量%であることが望ましい。キノリンカルボン酸の量が0.01重量%未満であると銅膜の研磨レートが小さいので好ましくなく、5重量%を超えると銅膜の研磨レートが過度に大きくなり制御できなくなるので好ましくない。

【0019】本発明の研磨用組成物は有機酸が含まれる。本発明における有機酸は銅とのキレートを形成し、銅の研磨速度を制御しやすくなるので好ましい。具体的な例を挙げるとクエン酸、酒石酸、リンゴ酸の中から選ばれた少なくとも一つの有機酸である。添加量については研磨組成物中、0.01~5重量%の範囲で使用する。0.01重量%未満ではキレート形成効果が不十分であり、5重量%を超えると研磨速度が制御できなくなり過研磨になるので好ましくない。

【0020】本発明の研磨用組成物は過酸化水素を含有する。本発明における研磨用組成物において過酸化水素は酸化剤として作用しているものである。過酸化水素は銅膜に対して酸化作用を発揮し、イオン化を促進することによって銅膜の研磨レートを高める働きがあるが、研磨用組成物中の濃度は0.03～5重量%であることが望ましい。この範囲の濃度から高くなっても低くなり過ぎても銅膜の研磨レートが低下するので好ましくない。

【0021】本発明の研磨用組成物の媒体は水であり、イオン性不純物や金属イオンを極力減らしたものであることが望ましい。研磨用組成物中の水の量は、80～94重量%である。80重量%未満であるとスラリー粘度が高くなり作業性が低下したり、研磨時に発熱したりするので好ましくなく、94重量%を超えると研磨速度が低下したり、研磨選択性が低下するので好ましくない。

【0022】本発明の研磨用組成物は前記の研磨材、シリジンカルボン酸、有機酸等を水に混合、溶解、分散させて製造する。過酸化水素は、研磨直前に前記の混合液に添加、混合するが予め混合しておくことも可能である。それらの混合方法は、任意の装置で行うことができる。例えば、翼式回転攪拌機、超音波分散機、ビーズミル分散機、ニーダー、ボールミルなどが適用可能である。

【0023】また上記成分以外に種々の研磨助剤を配合してもよい。このような研磨助剤の例としては、分散助剤、防錆剤、消泡剤、pH調整剤、防かび剤等が挙げられるが、これらはスラリーの分散貯蔵安定性、研磨速度の向上の目的で加えられる。分散助剤としてはヘキサメタリン酸ソーダ等が挙げられる。もちろん各種界面活性剤などを添加して分散性を向上させることができることは言うまでもない。pH調整剤としてはアンモニアなどの塩基性化合物や酢酸、塩酸、硝酸等の酸性化合物が挙げられる。消泡剤としては流動パラフィン、ジメチルシリコンオイル、ステアリン酸モノ、ジグリセリド混合物、ソルビタンモノパルミチエート等が挙げられる。

【0024】

【実施例】本発明を実施例で具体的に説明する。

<実施例1>研磨材として一次粒子の平均粒径が30nmであるコロイダルシリカを用い、過酸化水素、2-ピリジンカルボン酸、クエン酸が表1に示された濃度になるように0.5μmのカートリッジフィルターで濾過されたイオン交換水に混合し、高速ホモジナイザーで攪拌して均一に分散させて研磨用組成物を得た。

【0025】<実施例2～8、比較例1～7>表1に示された配合によって実施例1と同様に研磨用組成物を調整し、研磨性特性を評価した。

【0026】<研磨性評価>被研磨物は6インチのシリコンウエハー上にスパッタリングで2000Åのタンタル(Ta)並びに電解メッキで10000Åの銅を製膜したものを準備し、銅、Ta面を研磨した。

【0027】研磨は定盤径600mmの片面研磨機を用いた。研磨機の定盤にはロデール社製(米国)のポリウレタン製研磨パッドIC-1000/Suba400を専用の両面テープで張り付け、研磨液組成物(スラリー)を流しながら1分間、銅、タンタル膜を研磨した。研磨条件としては加重を300g/cm<sup>2</sup>、定盤の回転数を40rpm、ウエハー回転数40rpm、研磨材組成物の流量を200ml/minとした。

【0028】ウエハーを洗浄、乾燥後減少した膜厚を求めることにより研磨速度(Å/min)を求めた。タンタルの研磨速度に対する銅の研磨速度の比を選択比とした。また光学顕微鏡で研磨面を観察して研磨状態を調べ以下のランク分けをした。

◎：良好、○：ごく一部にやや平滑不足があるも全般に良好、×：平滑不足、××：著しく腐食され平滑性NG

【0029】結果を表1に示した。

【表1】

	実施例										比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8			1	2	3	4	5	6	7	8		
シリカA*1 (重量%)	10			10	10	10	10	3			10	10	10	10	50	10				
シリカB*2 (重量%)		10																		
シリカC*3 (重量%)			10																	
アルミナA*4 (重量%)				10																
硝酸化水素 (重量%)	3	3	3	3	3	3	1	3			3	3	3	3	3	10	3			
2-セリジツカルボン酸 (重量%)	2	2	2	2	2	2	1	2			2	2	2	2	2	2	2			
3-セリジツカルボン酸 (重量%)																				
4-セリジツカルボン酸 (重量%)																				
キリン酸 (重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
クエン酸 (重量%)																				
酒石酸 (重量%)																				
リンゴ酸 (重量%)																				
研磨速度 Cu (A/min)	10500	12000	11000	9800	10000	9500	8700	12000			12000	5000	3000	8500	13000	8500	4000			
研磨速度 Ta (A/min)	80	100	110	80	90	100	90	130			120	75	120	130	300	400	50			
選択比	131	120	100	123	111	95	96	83			100	67	25	65	43	21	80			
研磨状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎			◎	×	×	×	×	×	○			

\*1:一次粒子の平均粒径30nmのコロイダルシリカ  
 \*2:一次粒子の平均粒径300nmのコロイダルシリカ  
 \*3:一次粒子の平均粒径50nmのフュームドシリカ  
 \*4:一次粒子の平均粒径50nmのフュームドアルミナ

# 【0030】

【発明の効果】本発明によれば、銅膜、タンタル膜を含む半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて、銅膜を優先的に研磨可能な研磨液組成物が得られ、半導体デバイスを効率的に製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】銅膜を形成させたデバイスの研磨プロセスの模式図

## 【符号の説明】

1. Cu
2. Ta
3. SiO<sub>2</sub>

【図1】

